

### 第三章 多苯螺雙芴衍生物之能量轉移動態學研究

我們首先分別對四片薄膜試樣進行吸收及螢光光譜的分析，來瞭解此四試樣的光學性質 (optical properties)，並估算主體在加入客體前後主體的量子效率差異；此四試樣為： [2,7-bis(2,2-diphenylvinyl)-9,9'-spirobifluorene] (host, 簡稱: DPVSBF)、 [2,7-bis(1,2,2-triphenylvinyl)-9,9'-spirobifluorene] (host, 簡稱: TPVSBF)、 DPVSBF 摻混重量比為 2% 的銻錯合物客體 ( $[\text{Os}-(\text{bptz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ , guest, 簡稱 Os-R) 以及 TPVSBF 摻混重量比為 2% 的 Os-R；再利用本實驗室的時間相關單光子計數系統 (TCSPC) 進行時間-解析螢光光譜的量測，以此來研究主體能量轉移過程的動力行為，並與穩態光譜 (steady-state spectrum) 所得之結果互相比對。我們比較摻入客體前後，試樣的時間-解析螢光光譜，發現摻入客體後，原本在主體最大放光位置的螢光被淬熄下來，變成很快的非放光過程 (nonradiative processes)，此即為正向能量轉移過程 (forward energy transfer processes, FET) 的證據；同時我們並在摻混系統中，客體的最大放光位置偵測到和主體相對不同的「長」時間磷光放光，代表主體內能轉移至客體的重重態 (triplet state)。測量結果也顯示，摻入客體後的 DPVSBF 試樣在客體的最大放光位置之磷光被淬熄的現象顯著，代表能量由 Os-R 再反向能量轉移 (back energy transfer, BET) 回到 DPVSBF 的重重態；其 BET 效率比 Os-R—TPVSBF 的 BET 效率還好，由此可推論 DPVSBF 之三重態至  $S_0$  能階差應比 TPVSBF 之三重態至  $S_0$  能階接近 Os-R 上具有的內能。此能量轉移機制亦可解釋在 OLED 元件上所觀察到的現象：在薄膜狀態下，以 DPVSBF 為主體的白光 OLED 螢光效率較低，是因為經過效率較高的 BET 過程回到 DPVSBF 的重重態再以非放光形式緩解的結果。

### 3-1 薄膜試樣之穩態光譜

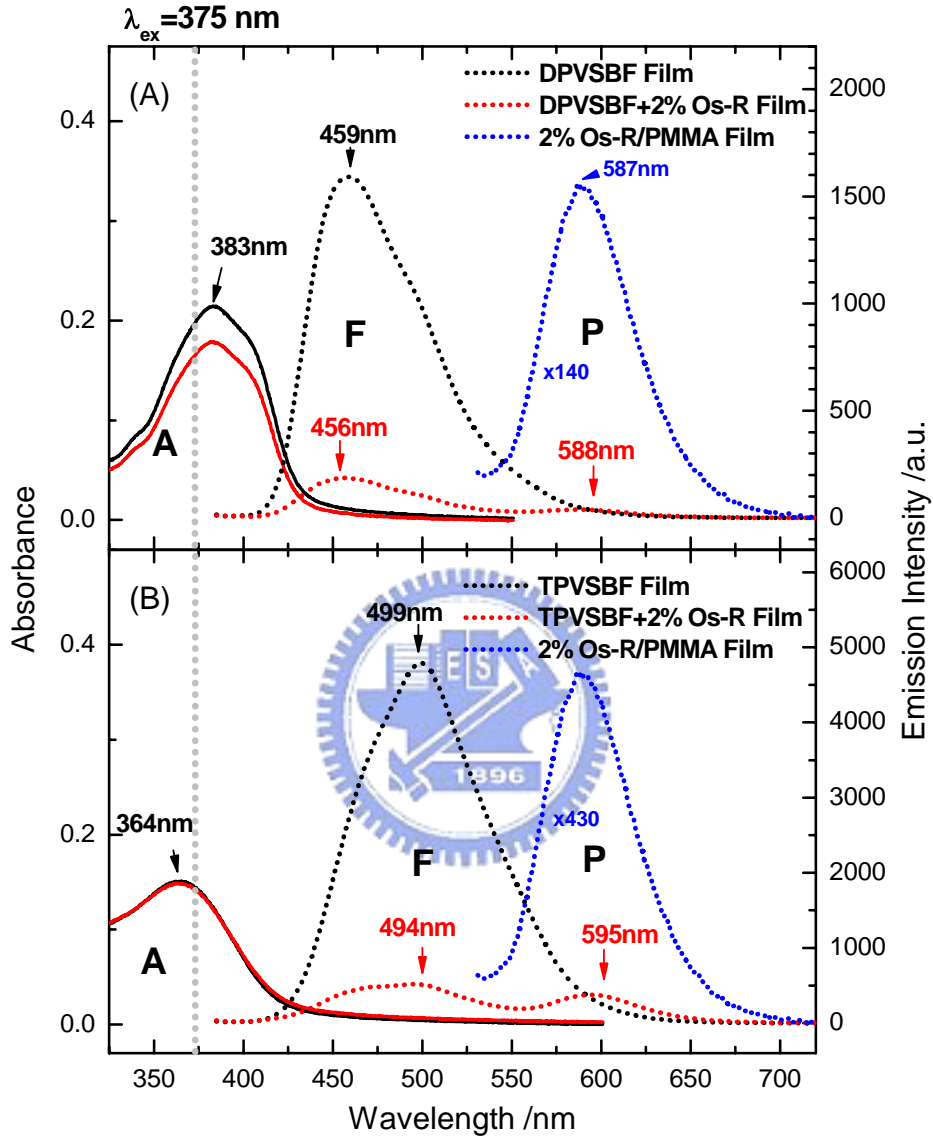


圖 3-1. 在薄膜態下，(A) DPVSBF、DPVSBF+2% Os-R 及(B) TPVSBF、TPVSBF+2% Os-R 的吸收及螢光光譜，其中以實線表示的 A 代表吸收光譜，以虛線表示的 F 與 P 則分別代表螢光與磷光光譜。測量螢光光譜所使用的激發波長皆為 375 nm，試樣皆以真空蒸鍍於透明石英片上。

由圖 3-1 (A) 可知，DPVSBF 的最大吸收峰位於 383 nm，而加入客體後吸收峰的位置及形狀與未加時一致，這是因為 2% 的客體所佔比例很小，吸收度非常弱，故其在吸收光譜上的貢獻可忽略；而加入客體後的試片吸收度較低的原因應是其整體膜厚比加入客體前試樣較薄所致。DPVSBF 的最大放光位置位於 459 nm，在約 500 nm 位置有不明顯的 shoulder，加入客體後主體螢光減弱，卻在約 588 nm 處產生一個新的小波峰。

圖 3-1 (B) 中，TPVSBF 之最大吸收峰位於 364 nm，較 DPVSBF 藍位移；我們對照圖 1-19 的化學結構式可以發現，因為 TPVSBF 結構為在共軛鏈上加入一苯環的分支，立體阻障增加，整體結構之平面性 (planarity) 變差，結果使得主鏈的有效共軛長度縮短，造成 HOMO 與 LUMO 的能隙增加，使吸收光譜呈現藍位移。TPVSBF 之最大放光波長位於 499 nm，比 DPVSBF 的螢光紅位移了 40 nm，我們可以用圖 3-2 的雙原子分子簡易能階圖<sup>[1]</sup>解釋此現象，由於 TPVSBF 的  $\Delta r$  非常大，致使其之法蘭克-康敦偏移 ( $E_A$  與  $E_B$  能差，亦即史托克偏移) 增大，而 DPVSBF 之  $\Delta r$  較小，故造成的史托克偏移較小。

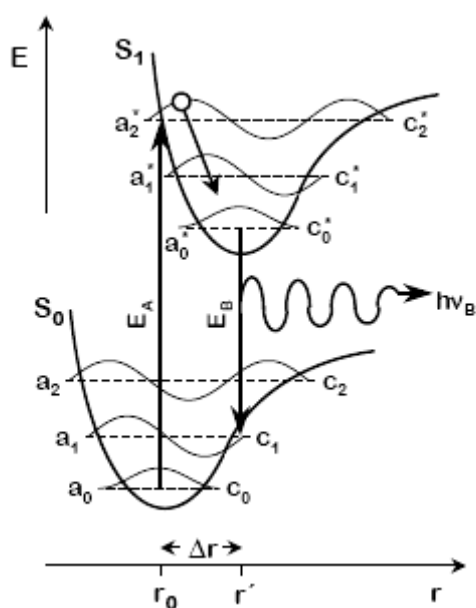


圖 3-2. 雙原子分子之  $S_0$  及  $S_1$  能態的位能簡易圖。

<sup>[1]</sup> Vladimir Bulović, From Molecules to Aggregates, *Chemical Physics*, **1996**, 210, 1.

圖 3-1 (B) 中之紅色虛線代表加入客體後的放射光譜，與 DPVSBF 的例子相似的是，主體放光同樣減弱了，但客體放光強度卻比其在 DPVSBF 中強了許多，因此我們推測能量由此兩種不同主體轉移到客體上的效率並不同，使得二者在客體上放的光強度有所差異。

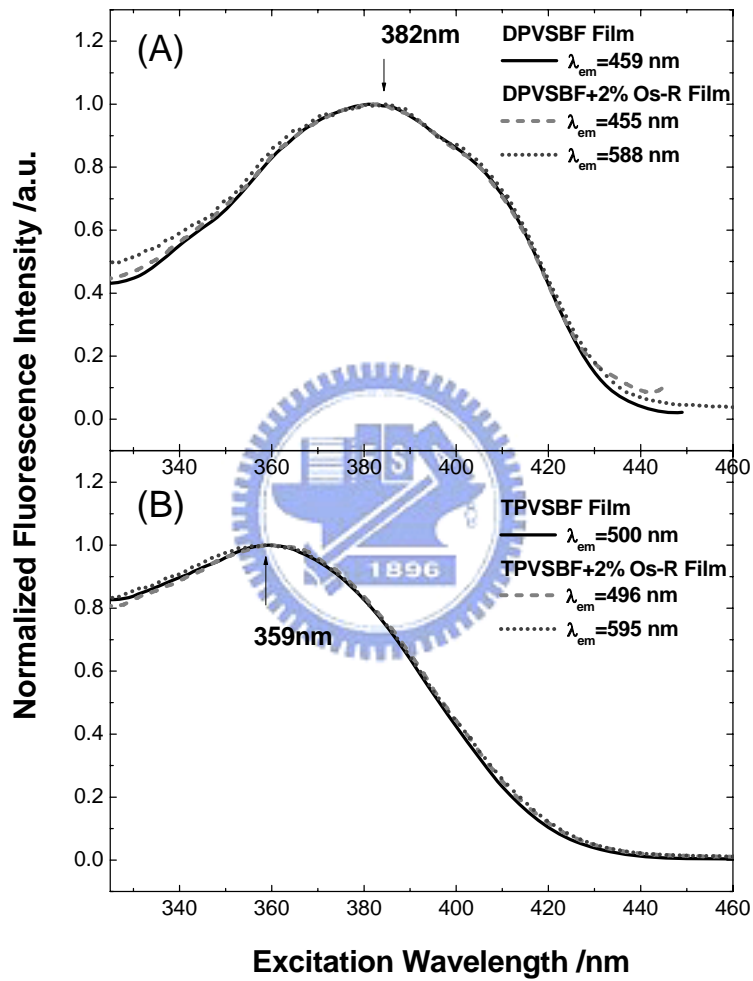


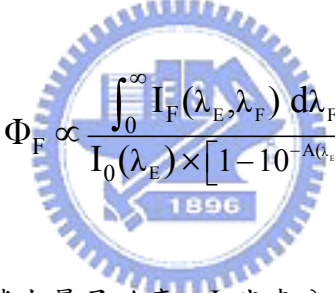
圖 3-3. (A) DPVSBF、DPVSBF+ 2% Os-R，(B) TPVSBF、TPVSBF+ 2% Os-R 薄膜的 excitation scan 光譜圖。

為了確定此波峰的來源，我們對加入客體的試片做 excitation scan 光譜的測量，其結果如圖 3-3 所示。由圖 3-3 可知，對此新產生的波峰：(A)  $\lambda_{em} = 588$  nm，(B)  $\lambda_{em}$

=595 nm偵測其來源，發現其來源光譜與主體發光：(A)  $\lambda_{em}=455\text{ nm}$ ，(B)  $\lambda_{em}=496\text{ nm}$ 的來源光譜一致，顯示此新波峰由主體之吸收而來，另外，因其位置與 2%客體之磷光（見圖 3-1 (A)藍色虛線）位置相同，我們推測：主體受激發後，部分能量由較高的單重態激發態能量轉移至 Os-R的單重態，再經過系統間跨越至其  $T_1$ 放出磷光，部分留在主體上緩解至  $S_1$ 再放螢光。

### 3-2. 薄膜試樣之螢光量子效率 (Fluorescence quantum efficiency)

為要知道在 DPVSBF 及 TPVSBF 上個別的能量轉移效率，我們以量子效率 (quantum yield) 為出發點做了定量的計算。對固態的薄膜試樣而言，其量子效率可以式 3-1 表示：

$$\Phi_F \propto \frac{\int_0^{\infty} I_F(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F}{I_0(\lambda_E) \times [1 - 10^{-A(\lambda_E)}]} \quad (\text{式 3-1})^1$$


在這裡， $\Phi_F$  代表分子的螢光量子效率， $I_F$ 代表分子以 $\lambda_E$ 激發後在 $\lambda_F$ 波長所放的螢光強度， $A$ 代表試樣在激發波長為 $\lambda_E$ 下的吸收度， $I_0 \times [1 - 10^{-A(\lambda_E)}]$ 代表激發時被吸收的光強度， $(I_0 - I)$ ； $I_0$ 代表入射光強度；所有參數都是以波長（單位為 nm）為x軸所得到的數量來計算。

因為式 3-1 並不能得到薄膜樣品的絕對量子效率，所以我們設法讓實驗條件處於相同的狀態，直接比較試樣。假設兩片薄膜厚度、入射光強度、面積皆相同，將加入客體前與加入客體後之主體放光的量子效率相除，即可以得到相對的放光強度比值。我們以 DPVSBF 及其摻混 2%客體之試樣為例子，如式 3-2 至 3-5 式：

<sup>1</sup> F為 Fluorescence，E為 Excitation，A為 Absorbance的縮寫。

$$\int_0^{\infty} I_{\text{DPVSBF}}(\lambda_F) d\lambda_F \propto I_0(1 - 10^{-A_{\text{DPVSBF}}}) \times \Phi_{\text{DPVSBF}} \quad (\text{式 3-2})$$

$$\int_0^{\infty} I_{\text{DPVSBF}}^{\text{Os-R}}(\lambda_F) d\lambda_F \propto I_0(1 - 10^{-A_{\text{DPVSBF}}^{\text{Os-R}}}) \times \Phi_{\text{DPVSBF}}^{\text{Os-R}} \quad (\text{式 3-3})$$

$$\frac{\text{式 3-3}}{\text{式 3-2}} = \frac{\int_0^{\infty} I_{\text{DPVSBF}}^{\text{Os-R}}(\lambda_F) d\lambda_F}{\int_0^{\infty} I_{\text{DPVSBF}}(\lambda_F) d\lambda_F} = \frac{(1 - 10^{-A_{\text{DPVSBF}}^{\text{Os-R}}})}{(1 - 10^{-A_{\text{DPVSBF}}})} \times \frac{\Phi_{\text{DPVSBF}}^{\text{Os-R}}}{\Phi_{\text{DPVSBF}}} \quad (\text{式 3-4})$$

$$\frac{\Phi_{\text{DPVSBF}}^{\text{Os-R}}}{\Phi_{\text{DPVSBF}}} = \frac{\int_0^{\infty} I_{\text{DPVSBF}}^{\text{Os-R}}(\lambda_F) d\lambda_F}{\int_0^{\infty} I_{\text{DPVSBF}}(\lambda_F) d\lambda_F} \times \frac{(1 - 10^{-A_{\text{DPVSBF}}})}{(1 - 10^{-A_{\text{DPVSBF}}^{\text{Os-R}}})} \quad (\text{式 3-5})$$

式 3-3 表示了 DPVSBF 的總放光量正比於入射光強度、DPVSBF+ 2% Os-R 後 DPVSBF 的螢光量子效率，以及 DPVSBF+ 2% Os-R 試樣對 375 nm 光的吸收量；總放光量計算方式示意圖為圖 3-4(A)，即對波長積分得出藍色曲線下的面積；在式 3-3 中，DPVSBF 的螢光頻帶因無法與客體的磷光頻帶完全分開，我們於是假設每一個放光頻帶為複合的高斯函數 (Gaussian functions)，以式 3-6 之高斯方程式擬合後，繪為圖 3-4 (B) 之示意圖：原始放光光譜，經分析後分別為主體 DPVSBF 之螢光 (藍色) 與 Os-R 之磷光 (紅色) 之和。分別對波長積分取得斜線部份之面積，可得各別分子之總放光量。表 3-1 為計算後所得到的參數。

$$y(x) = \sum_{c=1}^3 A_c e^{\left[ \frac{-(x-x_c)^2}{2w_c^2} \right]} \quad (\text{式 3-6})$$

式 3-6 為用來擬合之高斯函數， $A_c$  為第  $c$  個擬合頻帶的高度， $x_c$  為第  $c$  個擬合頻帶的中心波長位置， $w_c$  為第  $c$  個擬合頻帶半高寬值 (Full width with half maximum, FWHM)

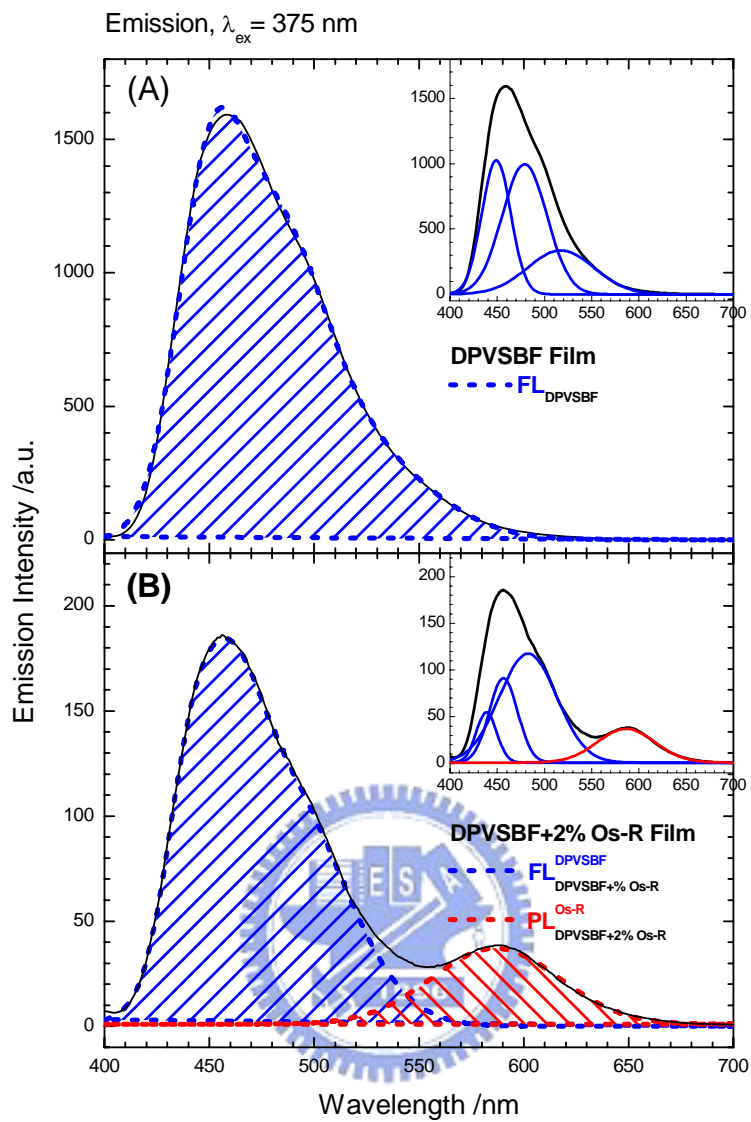


圖 3-4. (A) DPVSBF 及 (B) DPVSBF+2% Os-R 薄膜的放射光譜積分及高斯函數擬合示意圖。其中藍色部分是 DPVSBF 所放的螢光，紅色部分是 Os-R 所放的磷光。Inset 為各個高斯擬合項。

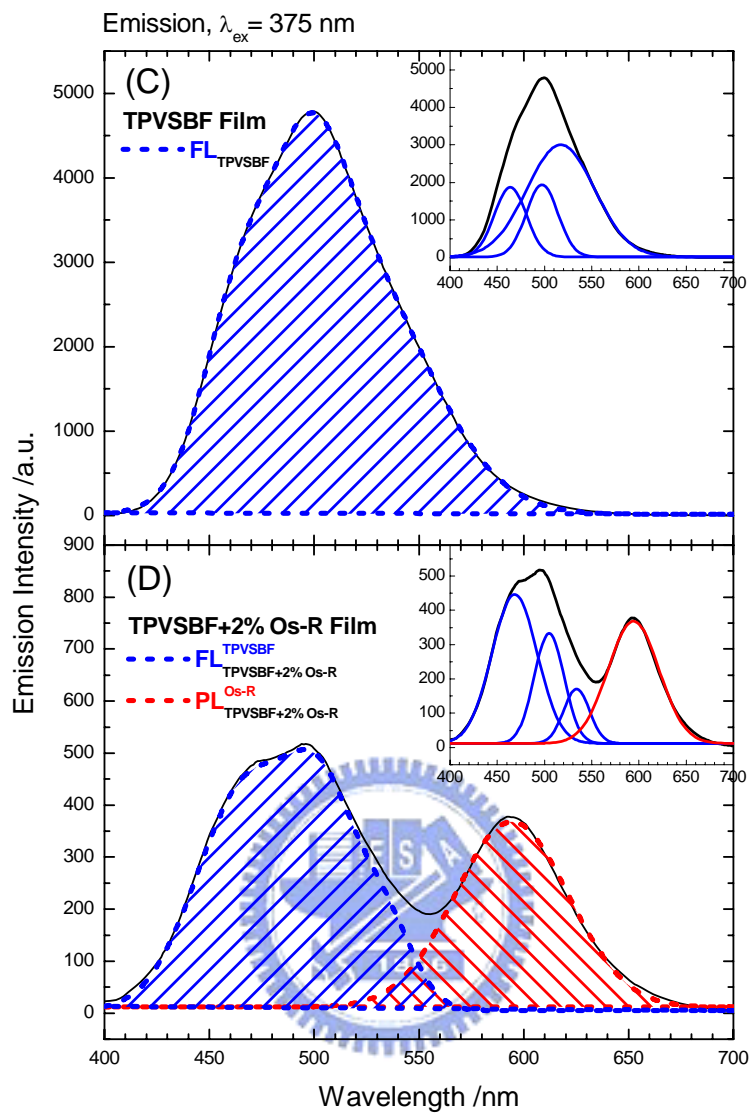


圖 3-4. (C) TPVSBF 及 (D) TPVSBF+2% Os-R 薄膜的放射光譜積分及高斯函數擬

合示意圖。其中藍色部分是 TPVSBF 所放的螢光，紅色部分是 Os-R 所放的磷光。

Inset 為各個高斯擬合項。



表 3-1. 四薄膜試樣之吸收度、主體總放光量、以及相對量子效率的比值。

Sample	Absorbance ( $\lambda_{\text{abs}}=375 \text{ nm}$ )	$\int_0^{\infty} I_s(\lambda_F) d\lambda_F^2$	$\frac{\Phi_{\text{加入客體後}}}{\Phi_{\text{加入客體前}}}$
DPVSBF	Pure	0.20333	127983
	+2% Os-R	0.16988	13715
TPVSBF	Pure	0.14188	432688
	+2% Os-R	0.13919	53993

表 3-1 中的 Absorbance 代表樣品在 375 nm 處的吸收度； $\int_0^{\infty} I_s(\lambda_F) d\lambda_F$  代表圖 3-4 中藍色放光部份的積分面積，我們將這些數值代入式 3-5 中可以得到加入客體前與加入客體後，量子效率的比值，計算結果說明：當摻混 2% 的客體後，DPVSBF 之螢光量子效率為純 DPVSBF 的螢光量子效率的 12.4%，TPVSBF 量子效率為純 TPVSBF 的螢光量子效率的 12.7%，表示經由 FET 以及主體本身非放光緩解過程造成的淬熄效率是相差不多的，但由圖 3-1 的螢光光譜可看出，TPVSBF 摻混客體後，其磷光強度明顯比在 DPVSBF 中高出許多，顯示 DPVSBF+2% Os-R 試樣在客體上存在更有效的非放光過程。單由穩態光譜我們無法確切得知有多少能量是經由 FET 過程轉換到客體上放光，亦未知薄膜狀態下，pure Os-R 的絕對量子效率，所以我們無法以同樣的相對量子效率相除方式來得知在客體上的量子效率比例；所以，我們在 3-3-3 節利用時間解析螢光光譜的數據，對客體上非放光過程的效率做詳細計算，其結果整理於表 3-6。接下來我們介紹此四片試樣的瞬態時間解析螢光光譜的測量結果。

<sup>2</sup>s 為 sample 的縮寫

### 3-3 薄膜的瞬態螢光光譜

我們利用時間相關單光子計數系統 (TCSPC) 以 375 nm 的光源來激發薄膜試樣，進行時間-解析螢光光譜的量測。這些測量的目的之一是藉由觀測短波長位置 (DPVSBF 在  $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ 、TPVSBF 在  $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$ ) 的瞬態螢光光譜，得到「FET」確實存在的證據，再與穩態光譜對照，察看結果是否互相吻合；另一個目的則是希望可以藉由在長波長位置 ( $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$ ) 之生命期的測量，得到能量在鐵錯合物上的「BET」證據，來解釋在穩態光譜上所見到的磷光強度不同的現象。

#### 3-3-1 四片薄膜試樣在主體放光位置的瞬態螢光光譜

前面我們已經以 excitation scan 光譜證明在 600 nm 附近的放光為主體吸收所造成，但因為沒有直接的證據證明能量轉移的發生，我們於是使用瞬態時間-解析螢光光譜系統來觀測此現象。圖 3-5 至 3-6 皆為在短波長所量測到的光譜圖，主體放光為圓圈形成的曲線 (實線是擬合結果)；表 3-3 與表 3-4 為對照至圖 3-5、圖 3-6 的 FluoFit 擬合結果。其中 Amp1、Amp2 為訊號的最大強度與整體強度的比例； $\tau_{avg.}$  為平均生命期，其計算方式為：

$$\tau_{avg.} = \frac{\sum_i (Amp_i \times \tau_i)}{\sum_i Amp_i} \quad (\text{式 3-7})$$

如圖 3-5、圖 3-6：摻混客體前，主體本身所放的平均螢光生命期較長，DPVSBF 與 TPVSBF 各為 170 ps、2.18 ns，但加入客體後，此螢光被淬熄<sup>3</sup>，證明了摻混客體後有一能量轉移的途徑被開啟，能量很快地轉移到客體上，才使原本應在主體上放出的螢光被淬熄下來。我們將結果用 FluoFit 來擬合，以 DPVSBF 為例，由於其 FET 過程比

<sup>3</sup> 參考附錄圖 2，Os-R 的比例不會影響到主發光體的生命期，故其螢光淬熄確是由於 forward energy transfer 所致。

儀器相關函數 (instrument response function, IRF) 還要短，故在圖 3-5 (B) 中我們以 free fitting 所得到之數值其誤差頗大，因此我們進行一系列之模擬計算，其結果分析如下：

表 3-2. DPVSBF+ 2% Os-R 薄膜在 450 nm 處之螢光生命期的擬合分析

Simulation	$\tau_1$ (ps)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_{avg.}$ (ps)	$\chi^2$
1	15 (98%)	0.23 (2%)	14	1.505
2	20 (97%)	0.29 (3%)	23	1.423
3	25 (97%)	0.3 (3%)	28	1.384
4	30 (98%)	0.33(2%)	36	1.369
5	32 (98%)	0.36(2%)	37	1.359
6	35 (98%)	0.40(2%)	43	1.886
7	40 (97%)	0.47 (3%)	53	2.186

我們發現因  $\tau_1$  佔總生命期的比例非常多，故若  $\tau_1$  愈大，所得之平均生命期會愈大，而此誤差會影響加入客體前後之量子效率比值 (3-3-2 節中詳述)。我們將表 3-2 的結果與穩態光譜結果對照，發現 free fitting 的結果高估了樣品的平均生命期，真實的平均生命期應該趨近於 23 ps。

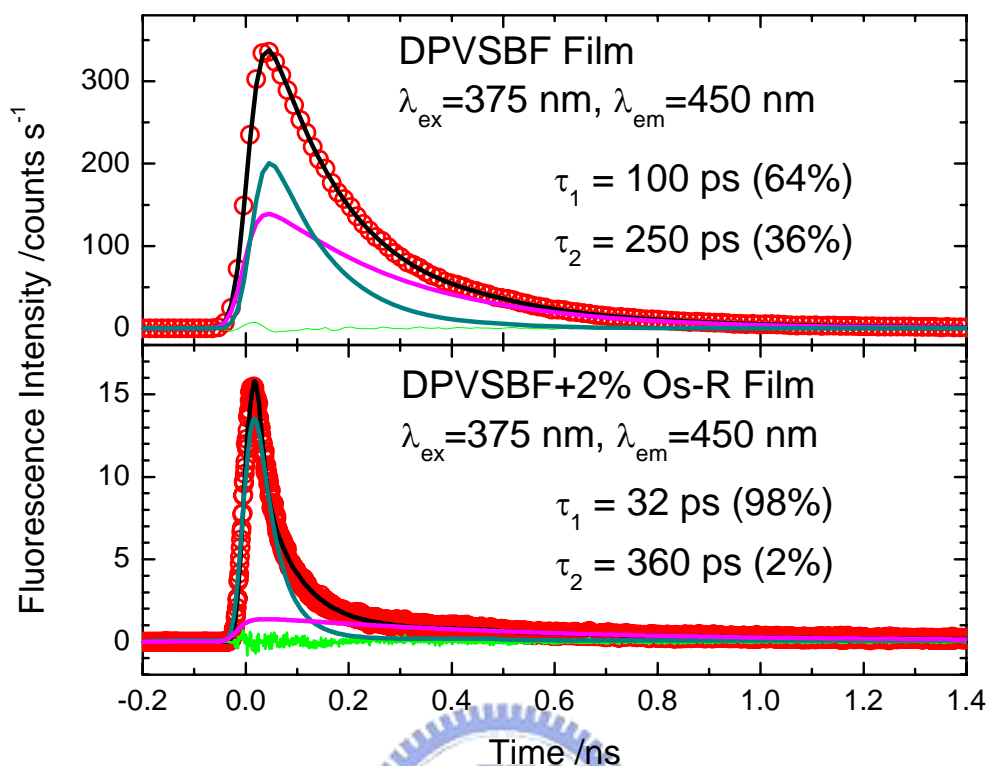


圖 3-5. (A) DPVSBF與 (B) DPVSBF+ 2% Os-R薄膜之時間解析螢光光譜圖。激發波長為 375 nm，偵測波長為 450 nm。圓圈為實驗值，實線為 FluoFit擬合結果。儀器相關函數（解析度）各為 43 ps與 34 ps。綠、粉紅色線各代表擬合之分量的貢獻。

表 3-3. DPVSBF與 DPVSBF+ 2% Os-R的薄膜之 FluoFit擬合結果。激發波長為 375 nm，偵測波長為 450 nm。

sample	parameters	FWHM (ps)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_{avg.}$ (ns)
DPVSBF		43	0.15 (97%)	0.46 (3%)	0.17
DPVSBF+ 2% Os-R		34	0.03 (98%)	0.36 (2%)	0.037

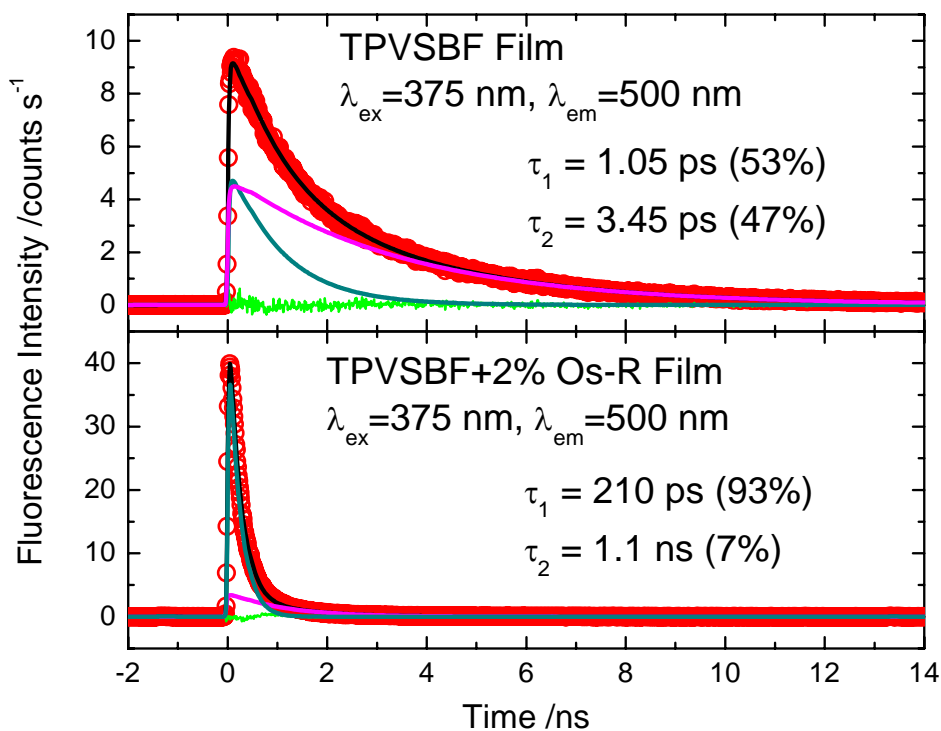


圖 3-6. (A) TPVSBF與 (B) TPVSBF+2% Os-R薄膜之時間解析螢光光譜圖。激發波長為 375 nm，偵測波長為 500 nm。圓圈為實驗值，實線為擬合結果。藍色線為儀器相關函數，各是 40 ps與 41 ps。綠、粉紅色線各代表擬合之分量的貢獻。

表 3-4. TPVSBF與 TPVSBF+2% Os-R薄膜之 FluoFit擬合結果。激發波長為 375 nm，偵測波長為 500 nm。

sample	parameters	FWHM <sup>a</sup> (ps)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_{avg.}$ (ns)
TPVSBF		40	1.05 (53%)	3.46 (47%)	2.18
TPVSBF+ 2% Os-R		41	0.21 (93%)	1.08 (7%)	0.27

a. IRF之半高寬。

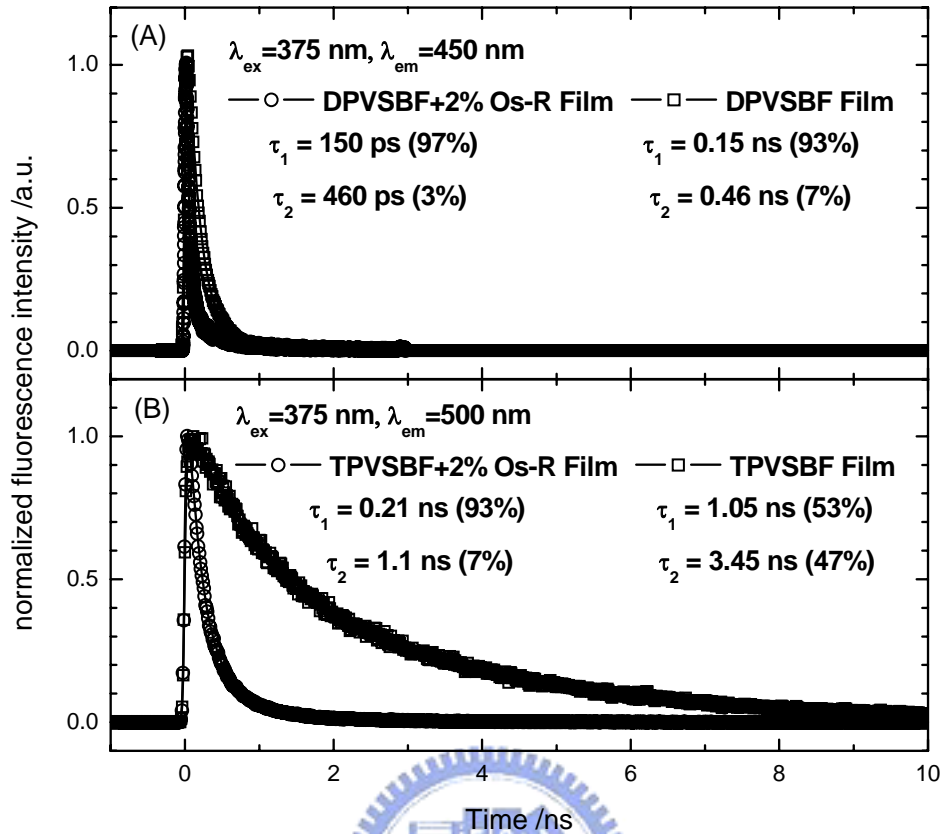


圖 3-7. (A) DPVSBF與 DPVSBF+ 2% Os-R薄膜與 (B) TPVSBF與 TPVSBF+ 2% Os-R之時間解析螢光光譜圖。激發波長皆為375 nm。方框與圓圈為實驗值，實線為擬合結果。此圖為圖 3-5、圖 3-6的合併比較圖。

### 3-3-2 計算 FET之速率常數 ( $k_{FET}$ )，以及 FET前後主發光體之量子效率比值

由圖 3-7 的綜合比較，我們可以知道：主體中 DPVSBF 之生命期較 TPVSBF 之生命期短，推測在 TPVSBF 中放光的位置不僅在萘平面上，而是分散在整條分子鏈上，又因為 TPVSBF 分子較為剛硬 (rigid) 不易轉動，才會造成較長的生命期。為了要得到 FET 之速率常數值，並對照穩態光譜所得之相對量子效率比值，我們採用生命期相除的方法來解釋。首先，由生命期的定義可知：

$$\frac{1}{\tau_s} = \sum k_i = k_r + k_{nr} (+k_{ET}) \quad (\text{式 3-8})$$

其中  $\tau_s$  為分子在激發態的平均生命期(=  $\tau_F$ )，在此為實驗值； $k_r$  為分子以放光的形式緩解 (relaxation) 至基態的的速率常數； $k_{nr}$  為以非輻射去活化 (nonradiative deactivation) 的形式緩解的速率常數， $k_{ET}$  則為摻入客體後能量轉移的速率常數。

我們假設主發光體在摻入客體後與未摻客體時之  $k_r$  與  $k_{nr}$  不變，則其生命期可分別表示如下：

$$\frac{1}{\tau_{\text{host}}^{\text{Os-R}}} = k_r + k_{nr} + k_{\text{FET}} \quad (\text{式 3-9})$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{host}}} = k_r + k_{nr} \quad (\text{式 3-10})$$

式 3-9 與式 3-10 相減後，可得能量從主體轉移至客體的  $k_{\text{FET}}$  值，其值代表能量轉移的速度快慢； $k$  值愈大，轉移速率愈快：

$$k_{\text{FET}} = \frac{1}{\tau_{\text{host}}^{\text{Os-R}}} - \frac{1}{\tau_{\text{host}}} \quad (\text{式 3-11})$$

由於生命期已由實驗結果得知，我們即可將表 3-3、3-4 內之  $\tau_{\text{avg}}$  數值換算成  $k$  值，如表 3-5 所示。

表 3-5. 四片薄膜之生命期、平均生命期及速率常數值。激發波長為 375 nm，偵測波長各為 450 nm與 500 nm。

sample	parameters	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_{avg.}$ (ns)	$k_s (\times 10^9 \text{ s}^{-1})$
DPVSBF		0.15 (93%)	0.46 (7%)	0.17	5.77
DPVSBF+2%Os-R		0.03 (98%)	0.36 (2%)	0.037	26.9
TPVSBF		1.05 (53%)	3.45 (47%)	2.18	0.46
TPVSBF+2%Os-R		0.21 (93%)	1.09 (7%)	0.27	3.73

於是，我們將加入客體後與未加客體前之  $k$  值相減，可以得到 FET 的速率常數值，如式 3-12 與式 3-13 所示：

$$k_{\text{FET}}^{\text{DPVSBF}} = k_{\text{DPVSBF+2\%Os-R}} - k_{\text{DPVSBF}}$$

$$= (26.879 - 5.772) \times 10^9 = 2.11 \times 10^{10} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad \text{(式 3-12)}$$

$$k_{\text{FET}}^{\text{TPVSBF}} = k_{\text{TPVSBF+2\%Os-R}} - k_{\text{TPVSBF}}$$

$$= (3.728 - 0.458) \times 10^9 = 3.27 \times 10^9 \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad \text{(式 3-13)}$$

由此可知，能量由 DPVSBF 轉移至 Os-R 上的速率遠快於 TPVSBF。

依據能量轉移理論<sup>[2]</sup>，分子間能量傳遞的方式主要可分為兩種，其中之一主要經由分子間偶極—偶極間的作用力（dipole-dipole interaction）來傳遞能量，其可利用 Förster 提出的模型來加以解釋，如式 3-14：

<sup>[2]</sup> N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, pp296.



$$k_{\text{FET}}^{\text{DA}} = c \frac{\kappa^2 k_r^{\text{D}}}{R_{\text{DA}}^6} J \quad (\text{式 3-14})$$

在此，能量轉移速率常數  $k_{\text{FET}}^{\text{DA}}$  與分子偶極與分子偶極間彼此作用的方向  $\kappa^2$ 、予體 (donor) 之輻射速率常數值  $k_r^{\text{D}}$  及光譜重疊面積  $J$  成正比，並與予體及受體 (acceptor) 的分子間距離  $R_{\text{DA}}$  的六次方成反比。

由於客體濃度皆為主體的 2%，我們假設 DPVSBF 和 TPVSBF 與 Os-R 分子間的距離及分子偶極與分子偶極間彼此作用的方向相似，則能量轉移速率常數值正比於 DPVSBF 或 TPVSBF 之速率常數值和光譜重疊面積。由表 3-5 我們已知  $k_r^{\text{DPVSBF}} > k_r^{\text{TPVSBF}}$ ，再依照  $J \equiv \int_0^\infty I_{\text{D}} \varepsilon_{\text{A}} d\nu$  計算出 DPVSBF 與 TPVSBF 之螢光光譜與 2% Os-R 之吸收光譜之重合面積，如圖 3-8 所示。

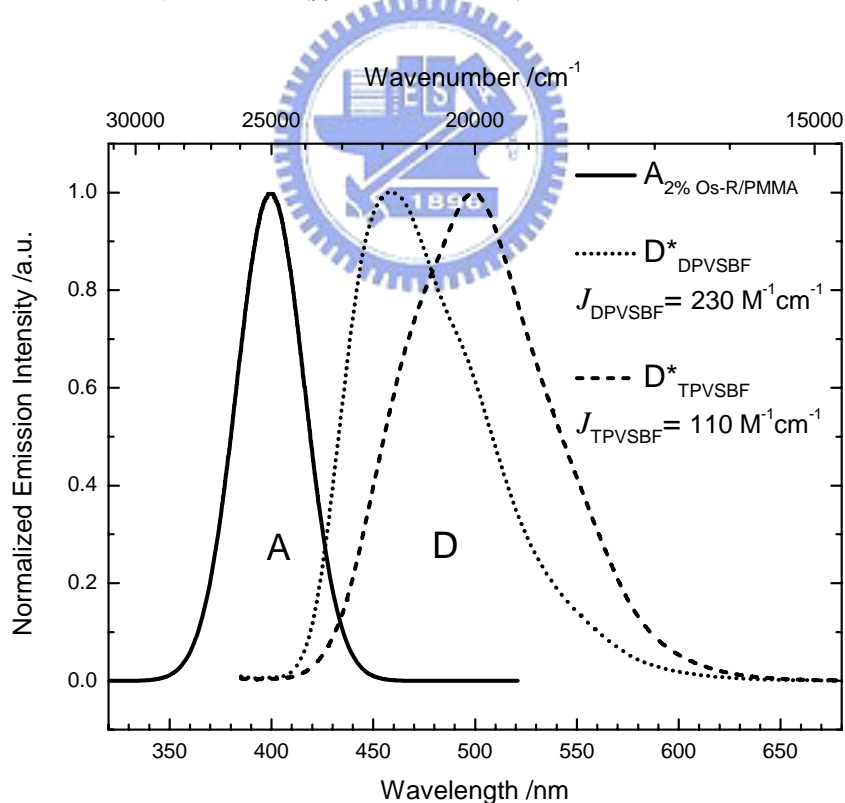


圖 3-8. 激發態主體與基態客體之光譜重合圖。其中 D\* 為 DPVSBF (dot) 與 TPVSBF (dash) 之螢光光譜，A 為 2% Os-R/PMMA 之吸收光譜<sup>4</sup>， $J$  為光譜重合面積。

<sup>4</sup> 2% Os-R/PMMA 由於吸收度過低，S/N 太大，故其吸收光譜我們參考圖 3-10 之紅色曲線。

依據穩態光譜與生命期的測量，我們可由  $\frac{\Phi_F^{\text{TPVSBF}}}{\Phi_F^{\text{DPVSBF}}}$  推得  $\frac{k_r^{\text{DPVSBF}}}{k_r^{\text{TPVSBF}}}$ ，其計算如下：

$$\begin{aligned}\frac{\Phi_F^{\text{TPVSBF}}}{\Phi_F^{\text{DPVSBF}}} &= \frac{\int_0^\infty I_F^{\text{TPVSBF}}(\lambda_F) d\lambda_F}{\int_0^\infty I_F^{\text{DPVSBF}}(\lambda_F) d\lambda_F} \times \frac{I_0(1-10^{-A^{\text{DPVSBF}}})}{I_0(1-10^{-A^{\text{TPVSBF}}})} \\ &= \frac{432688}{127983} \times \frac{I_0(1-10^{-0.20333})}{I_0(1-10^{-0.14188})} = 4.5\end{aligned}\quad (\text{式 3-14})$$

$$\begin{aligned}\frac{\Phi_F^{\text{TPVSBF}}}{\Phi_F^{\text{DPVSBF}}} &= \frac{\left( \frac{k_r^{\text{TPVSBF}}}{k_r^{\text{TPVSBF}} + k_{nr}^{\text{TPVSBF}}} \right)}{\left( \frac{k_r^{\text{DPVSBF}}}{k_r^{\text{DPVSBF}} + k_{nr}^{\text{DPVSBF}}} \right)} = \frac{\tau_s^{\text{TPVSBF}} \times k_r^{\text{TPVSBF}}}{\tau_s^{\text{DPVSBF}} \times k_r^{\text{DPVSBF}}} \\ &= \frac{2.18 \times k_r^{\text{TPVSBF}}}{0.17 \times k_r^{\text{DPVSBF}}}\end{aligned}\quad (\text{式 3-15})$$

$$\frac{k_r^{\text{DPVSBF}}}{k_r^{\text{TPVSBF}}} = \frac{2.18}{0.17} \times 4.5 = 2.84\quad (\text{式 3-16})$$

再搭配 Förster 模型，我們可以估算  $\frac{k_{\text{FET}}^{\text{DPVSBF}}}{k_{\text{FET}}^{\text{TPVSBF}}}$  的大小：

$$\begin{aligned}\frac{k_{\text{FET}}^{\text{DPVSBF}}}{k_{\text{FET}}^{\text{TPVSBF}}} &= \frac{k_r^{\text{DPVSBF}}}{k_r^{\text{TPVSBF}}} \times \frac{J^{\text{DPVSBF}}}{J^{\text{TPVSBF}}} \\ &= 2.84 \times \frac{230}{110} = 5.98\end{aligned}\quad (\text{式 3-17})$$

與式 3-18 中生命期的結果是相符合的。

$$\frac{k_{\text{FET}}^{\text{DPVSBF}}}{k_{\text{FET}}^{\text{TPVSBF}}} = \frac{2.11 \times 10^{10}}{3.27 \times 10^9} = 6.45\quad (\text{式 3-18})$$

我們亦可知由於  $k_{\text{FET}}$  受  $k_r^{\text{host}}$  的影響，且  $k_r^{\text{DPVSBF}}$  是  $k_r^{\text{TPVSBF}}$  的 2.84 倍，故當

$k_{\text{FET}}^{\text{DPVSBF}} > k_{\text{FET}}^{\text{TPVSBF}}$  時，穩態光譜中，量子效率比值各為 0.124 及 0.127 可視為合理值。

我們接著解釋時間解析螢光光譜與穩態光譜的相對應關係。由於量子效率  $\Phi$  正比於我  
 $\frac{k_r}{\sum k_i}$  們可以利用  $k$  值相除消去  $k_r$  的方式，得到  $\frac{\Phi_{\text{host}}^{\text{Os-R}}}{\Phi_{\text{host}}}$  (式 3-19)；而生命期相除 (式  
 3-20) 也等於上式，如下所示：

$$\frac{\Phi_{\text{host}}^{\text{Os-R}}}{\Phi_{\text{host}}} = \frac{\frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_{\text{FET}}}}{\frac{k_r}{k_r + k_{nr}}} = \frac{k_r + k_{nr}}{k_r + k_{nr} + k_{\text{FET}}} \quad (\text{式 3-19})$$

$$\frac{\tau_{\text{host}}^{\text{Os-R}}}{\tau_{\text{host}}} = \frac{\frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{\text{FET}}}}{\frac{1}{k_r + k_{nr}}} = \frac{k_r + k_{nr}}{k_r + k_{nr} + k_{\text{FET}}} \quad (\text{式 3-20})$$

將表 3-5 中所得的  $k$  值代入式 3-16，即可得到量子效率的比值，如式 3-21、3-22：

$$\frac{\Phi_{\text{DPVSBF}}^{\text{Os-R}}}{\Phi_{\text{DPVSBF}}} = \frac{5.772 \times 10^9}{2.688 \times 10^{10}} = 0.215 \quad (\text{式 3-21})$$

$$\frac{\Phi_{\text{TPVSBF}}^{\text{Os-R}}}{\Phi_{\text{TPVSBF}}} = \frac{4.580 \times 10^8}{3.728 \times 10^9} = 0.123 \quad (\text{式 3-22})$$

表 3-6 為式 3-21、3-22 的結果，與穩態光譜的結果比較，我們可以發現，惟生命期量  
 測高估了 DPVSBF+ 2% Os-R 之生命期，除此之外的數值皆與穩態光譜相符。所以我  
 們參考了穩態光譜的結果，並搭配表 3-2 之模擬計算得出最接近真實的平均生命期大  
 約為 23 ps 左右。

表 3-6. 以穩態光譜與時間解析螢光光譜來計算摻入客體前後，主體量子效率之比值的比較表。

Sample	$\frac{\Phi_{\text{摻入客體後}}}{\Phi_{\text{摻入客體前}}}$	
	Steady state	Time-resolved
DPVSBF	Pure	0.124
	+2% Os-R	0.215
TPVSBF	Pure	0.127
	+2% Os-R	0.123

### 3-3-3 由穩態光譜計算得出 BET 前後，Os-R 之量子效率比值

在前面兩節中我們已經證明了確實有 FET 過程的發生，本節我們將討論客體上存在的非輻射去活化過程，亦即在客體—主體之間發生的 BET 過程。我們藉穩態光譜及時間解析螢光光譜之結果，求出 Os-R 在不同主體上的量子效率比值以及 BET 速率。

欲求薄膜量子效率的相對值，我們假設兩個試樣的實驗條件一致。在這種情況下得到的相對量子效率，可以有以下的關係式<sup>[3]</sup>：<sup>5</sup>

$$\int_0^{\infty} I_E(\lambda_E) d\lambda_E \propto I_0(1-10^{-A(\lambda_E)}) \times \Phi_E \quad (\text{式 3-23})$$

其中， $I_E$  代表放光強度， $A(\lambda_E)$  代表試樣波長為  $\lambda_E$  的吸收度， $I_0(1-10^{-A(\lambda_E)})$  代表激發時被吸收的光強度 ( $I_0-I$ )， $I_0$  代表入射光強度， $\Phi_E$  代表分子放光之量子效率，所有參數都是以波長 (單位為 nm) 為 x 軸所得到的數量來計算。因此，Os-R 的放光量為式 3-24

<sup>[3]</sup> Valeur B., *Molecular Fluorescence*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, 2002; pp161.

<sup>5</sup> E 為放光 Emission 的縮寫

所示：<sup>6</sup>

$$\int_0^{\infty} I_{\text{Os-R}}(\lambda_p) d\lambda_p \propto I_0(1-10^{-A(\lambda_E)}) \times \Phi_{\text{Os-R}} \quad (\text{式 3-24})$$

但在 Os-R 作為客體之情況下來說，由於它的放光是主體的吸收再經能量轉移而來，我們必須加入能量由主體吸收再轉移至客體的比率，亦即式 3-25 中之  $f_{\text{FET}}$  這一項；並且，因為 Os-R 在主體的存在下另有 BET 過程，我們也不能單單計算純 Os-R 本身的量子效率，而應考慮 BET 過程存在下的磷光量子效率。所以，作為客體的 Os-R 之放光量可表示為：

$$\int_0^{\infty} I_{\text{Os-R}}^{\text{host}}(\lambda_p) d\lambda_p \propto I_0(1-10^{-A(\lambda_E)}) \times (f_{\text{FET}}) \times \Phi_{\text{Os-R}}^{\text{host}} \quad (\text{式 3-25})$$

在 3-3-2 節中，我們已導出 FET 後與 FET 前，主體摻入客體與主體之放光量的比率  $\frac{\Phi_{\text{host}}^{\text{Os-R}}}{\Phi_{\text{host}}}$ ，我們假設剩餘的能量全部傳至 Os-R 上，則從主體至客體之 FET 效率為  $f_{\text{FET}} = 1 - \frac{\Phi_{\text{host}}^{\text{Os-R}}}{\Phi_{\text{host}}}$ ；再搭配式 3-19，可導出：

$$1 - \frac{\Phi_{\text{host}}^{\text{Os-R}}}{\Phi_{\text{host}}} = 1 - \left( \frac{\frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_{\text{FET}}}}{\frac{k_r}{k_r + k_{nr}}} \right) = \frac{k_{\text{FET}}}{k_r + k_{nr} + k_{\text{FET}}} \quad (\text{式 3-26})$$

將式 3-25 重整後可得式 3-27：

$$\int_0^{\infty} I_{\text{Os-R}}^{\text{host}}(\lambda_p) d\lambda_p \propto I_0(1-10^{-A(\lambda_E)}) \times \left( \frac{k_{\text{FET}}}{k_r + k_{nr} + k_{\text{FET}}} \right) \times \Phi_{\text{Os-R}}^{\text{host}} \quad (\text{式 3-27})$$

<sup>6</sup> P 為磷光 Phosphorescence 的縮寫

將式 3-27 與式 3-24 相除，就可以得到 Os-R 在 BET 後與 BET 前，在 Os-R 上的量子效率比值，如式 3-28 至式 3-29：

$$\frac{\int_0^{\infty} I_{\text{Os-R}}^{\text{host}}(\lambda_p) d\lambda_p}{\int_0^{\infty} I_{\text{Os-R}}(\lambda_p) d\lambda_p} = \frac{(1-10^{-A(\lambda_E)}) \times \left(\frac{k_{\text{FET}}}{k_r + k_{nr} + k_{\text{FET}}}\right)}{(1-10^{-A(\lambda_E)})} \times \frac{\Phi_{\text{Os-R}}^{\text{host}}}{\Phi_{\text{Os-R}}} \quad (\text{式 3-28})$$

$$\frac{\Phi_{\text{Os-R}}^{\text{host}}}{\Phi_{\text{Os-R}}} = \frac{\int_0^{\infty} I_{\text{Os-R}}^{\text{host}}(\lambda_p) d\lambda_p}{\int_0^{\infty} I_{\text{Os-R}}(\lambda_p) d\lambda_p} \times \frac{(1-10^{-A(\lambda_E)})}{(1-10^{-A(\lambda_E)}) \times \left(\frac{k_{\text{FET}}}{k_r + k_{nr} + k_{\text{FET}}}\right)} \quad (\text{式 3-29})$$

如同我們在 3-3-2 節當中所說明的，我們想要從穩態光譜結果得到能量轉移前後 Os-R 的量子效率比率，必須先知道 Os-R 在激發波長下的吸收度與放光量，以及 FET 的效率 ( $f_{\text{FET}}$ )。

首先我們針對 2% Os-R in PMMA (polymethyl methacrylate, 簡稱PMMA) 測量其吸收與放射光譜，如圖 3-9 及圖 3-10 所示，由於分子成膜後容易產生聚集 (aggregate) 現象，為了隔離 Os-R 分子，並使其能均勻附著在石英片表面上，得到與前面「主體加客體」的試片同樣含量之純 Os-R 試片，我們依照 98% 之重量比添加 PMMA 混入 Os-R 粉末中，再以氯仿溶解試料並充分混勻，以旋轉塗佈 (spin coating) 的方式將 2% Os-R 固定成膜。

但添加 PMMA 後必須注意到 PMMA 是否會對 Os-R 的放光造成干擾。如圖 3-9 所示，Os-R 與 PMMA 吸收度在約 400 nm 處不同，此即為 Os-R 本身的吸收。而 PMMA 的放光在 417 nm 與 439 nm 有最大值，此後螢光拖曳至約 550nm 以後與 Os-R 的磷

光有交會，我們之後將會提到：TCSPC 將會靈敏地偵測出 PMMA 在此波長範圍的干擾。

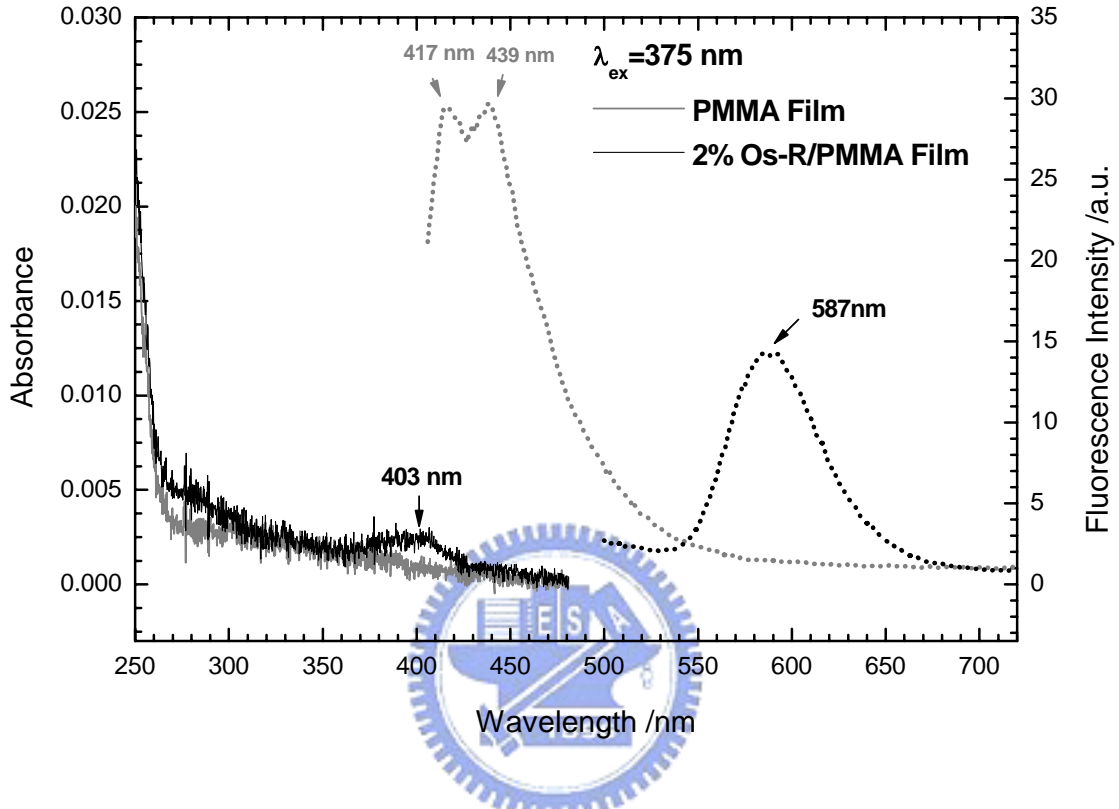


圖 3-9. PMMA (灰) 及 2% Os-R/PMMA (黑) 薄膜之吸收 (實線) 及放射 (虛線) 光譜。激發波長皆為 375 nm。

為了要得到純粹 Os-R 的吸收度，我們扣除 PMMA 的干擾，如圖 3-10 所示。但因為 2% Os-R 的含量非常低，使得吸收度很弱，吸收曲線 S/N 比很大，我們無法在 375 nm 之處得到確定的吸收度，於是，我們使用式 3-6 的複合高斯函數來擬合吸收曲線，可得圖 3-10 中之紅色曲線，它在 375 nm 的吸收度約為 0.000451。只是，儀器本身的吸收度準確值僅能到小數點後第四位，我們的擬合值不能準確代表真正的吸收值，這樣的數值在本節最後將會再提到，其對計算留存在 Os-R 上放光的比例會造成很大的誤差。

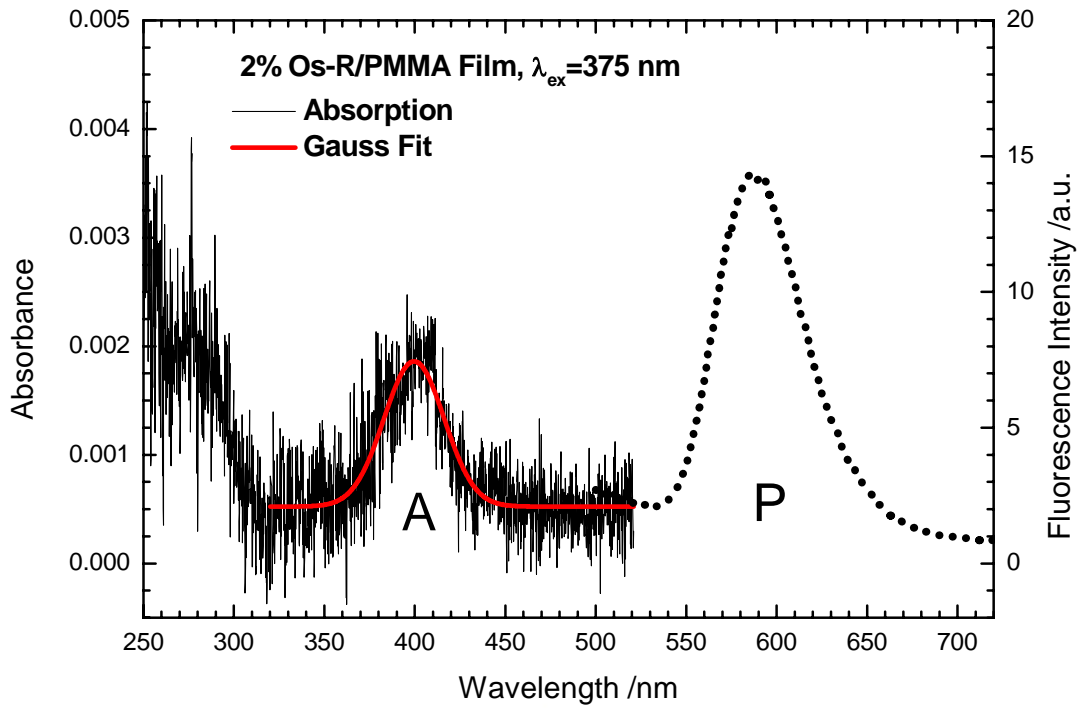


圖 3-10. 2% Os-R/PMMA 薄膜之吸收（黑實線）及放射光譜（黑虛線），其吸收光譜已扣除掉空白試片 PMMA 之吸收；紅色曲線為以複合高斯函數對吸收光譜做擬合的結果。

另外，我們根據表 3-5 之  $k_s$  及式 3-12、3-13 所得到的  $k_{FET}$ ，計算得出由主體轉移而來的能量值，如式 3-30、3-31 所示：

$$\left( \frac{k_{FET}^{DPVSBF}}{k_r + k_{nr} + k_{FET}^{DPVSBF}} \right)_{DPVSBF+2\%Os-R} = \frac{k_{FET}^{DPVSBF}}{k_s^{DPVSBF+2\%Os-R}} = 0.7852 \quad (式 3-30)$$

$$\left( \frac{k_{FET}^{TPVSBF}}{k_r + k_{nr} + k_{FET}^{TPVSBF}} \right)_{TPVSBF+2\%Os-R} = \frac{k_{FET}^{TPVSBF}}{k_s^{TPVSBF+2\%Os-R}} = 0.8772 \quad (式 3-31)$$



我們最後將吸收度、客體總放光量、由主體轉移而來的能量值代入式 3-29，可以得到  $\frac{\Phi_{Os-R}^{host}}{\Phi_{Os-R}}$ 。我們依照計算所得的參數，整理出表 3-7。回溯之前的推論，說明當 Os-R 作為客體時，雖然不同主體經能量轉移至 Os-R 的效率很接近，而且 DPVSBF 轉移速度較快，但在 Os-R 上卻有一 BET 的途徑，使得在 Os-R 上的放光量是 TPVSBF 摻入 2% Os-R 的試樣較高，表 3-7 顯示定量的結果：在 DPVSBF 摻入 2% Os-R 的試樣中，Os-R 上的總放光量是原本的 2.65%，而在 TPVSBF 摻 2% Os-R 的試樣則是原本的 24.06%。

表 3-7. 2% Os-R/PMMA、DPVSBF+2% Os-R 及 TPVSBF+2% Os-R 薄膜的吸收度、客體放光量、以及量子效率的比值。

Sample	Parameter	Absorbance ( $\lambda_{abs}=375\text{ nm}$ )	$\int_0^{\infty} I_s(\lambda_p) d\lambda_p$	$\frac{k_{FET}}{k_r + k_{nr} + k_{FET}}$	$\frac{\Phi_{Os-R}^{host}}{\Phi_{Os-R}}$
	PMMA	0.000451	1033		
2% Os-R	DPVSBF	0.16988	3100	0.8541	0.011
	TPVSBF	0.13919	26726	0.8772	0.11

### 3-3-4 薄膜試樣在 Os-R 之放光波長的瞬態螢光光譜以及 BET 速率常數

基於 2%Os-R 的穩態光譜定量計算 BET 前後在客體上的總放光量比值，我們推論客體上的確有 BET 過程的存在。本節我們將利用客體的最大放光位置之瞬態螢光光譜提出 BET 確實發生的證據，並算出轉移速率常數值、BET 前後在客體上的總放光量比值，再與 3-3-3 節的定量計算對照是否吻合。

如圖 3-11 所示，純 Os-R 與 2%Os-R/PMMA 薄膜在 600 nm 的時間解析螢光光譜形狀及擬合生命期完全不同。雖然用 FluoFit 軟體擬合之後，它們都可以用 2 個指數衰

退 (exponential decay) 來描述，但生命期卻不吻合 (表 3-8)，pure Os-R 薄膜的平均生命期較短，2%Os-R/PMMA 卻較長且有些許 offset，並有一個在 pure Os-R 中沒有的 spike 產生。在此，由於純 Os-R 沒有用 PMMA 將 Os-R 分子隔開，我們推測造成其較短的生命期為分子聚集，引起螢光淬熄；而 2%Os-R 的 spike 部分，由圖 3-12 我們可以知道是 PMMA 的放光所致：spike 部份的曲線形狀完全相同。為了查看 spike 部份，我們縮小觀測範圍，提高解析度，故表 3-8 內 2% Os-R/PMMA 之一部分  $\tau_2$  成為曲線下的 offset，為不準確，之後我們將會利用摻鈹鈦鋁石榴石奈秒雷射系統彌補 TCSPC 範圍不足造成的不準確；我們再對照到表 3-8 FluoFit 的擬合結果，可以發現 2%Os-R/PMMA 與 pure PMMA 的  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  符合，證明其 spike 部份為 PMMA 的放光干擾；且由於 TCSPC 儀器本身的擷取範圍限制在 0 ~ 2000 ns，offset 代表擷取螢光的範圍不足，惟因 offset 不太大，所以，Os-R 分子的真正螢光生命期接近表 3-8 中 2%Os-R 的  $\tau_2$ 。

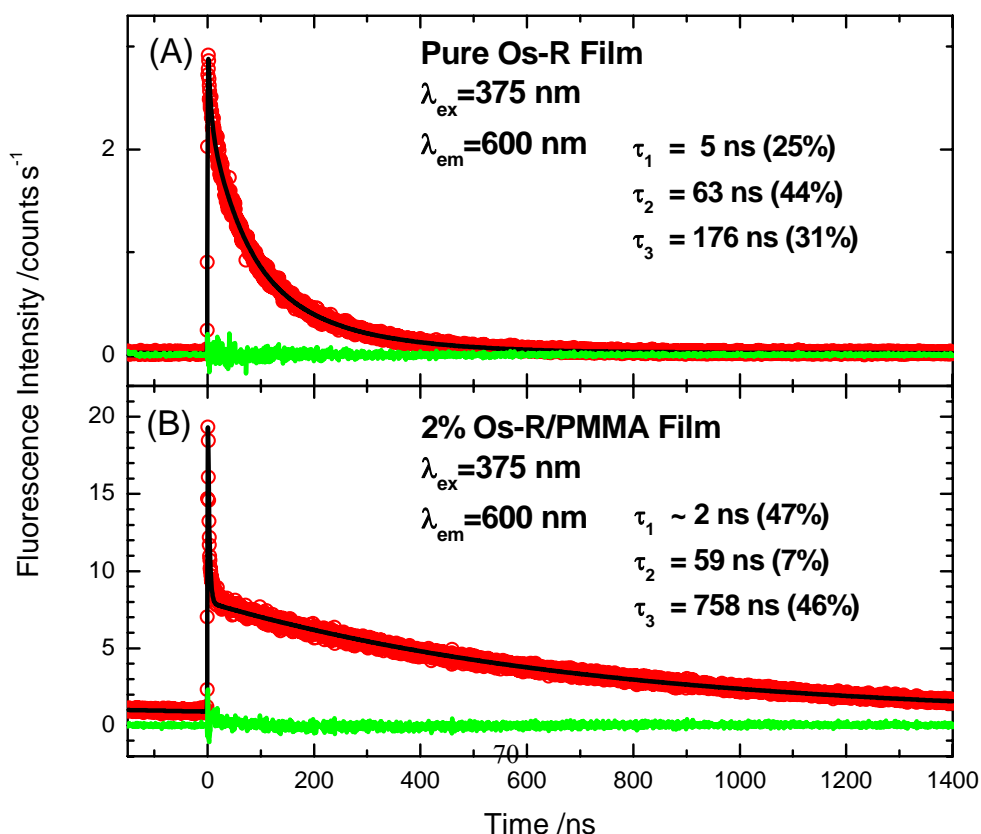


圖 3-11. (A) Pure Os-R 與 (B) 2% Os-R/PMMA 薄膜的瞬態螢光光譜圖。激發波長皆為 375 nm，偵測波長為 600 nm，解析度皆約 1.1 ns。 (A)、(B) 各由真空蒸鍍和旋轉塗佈於石英片上製成。

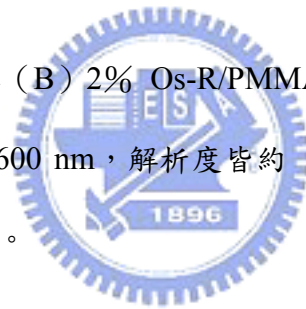


表 3-8. Pure Os-R 與 2% Os-R/PMMA 薄膜的 FluoFit 擬合參數。激發波長皆為 375 nm，偵測波長為 600 nm。

sample	parameter	FWHM (ns)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)	$\tau_{avg.}$ (ns)
pure Os-R		1.1	5 (25%)	63 (44%)	176 (31%)	84
2% Os-R/PMMA		1.1	1.8 (47%)	59 (7%)	758 (46%)	666

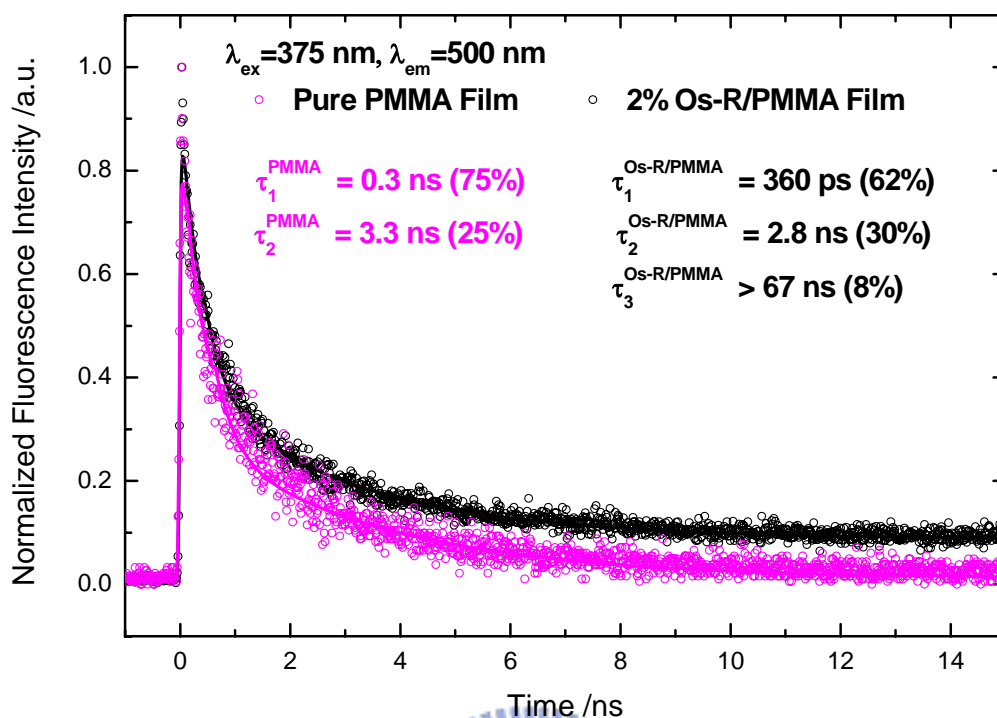


圖 3-12. Pure PMMA (粉紅) 與 2% Os-R/PMMA (黑) 之薄膜的瞬態螢光光譜圖。激發波長皆為 375 nm，偵測波長為 600 nm，脈衝頻率為 500 MHz。解析度各為 44 ps 與 40 ps。兩者皆由旋轉塗佈於石英片上製成。

表 3-9. 2% Os-R/PMMA 與 Pure PMMA 薄膜的擬合參數。激發波長皆為 375 nm，偵測波長為 600 nm。

sample	parameter	$\tau_1$ (ps)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)
	2% Os-R/PMMA		360 (62%)	2.8 (30%)
Pure PMMA		330 (75%)	3.3 (25%)	--

為了要得到 2% Os-R/PMMA 中 Os-R 的真正生命期，我們使用摻釹鈮鋁石榴石奈秒雷射光源 (nanosecond Nd:YAG laser, Ekspla, NT342/1/UV) 作為激發光，其脈衝重複頻率為 10 Hz，由於其可調的輸出波長限制在 355 nm 以下或是 420 nm 以上，所以我們

選擇 420 nm 當作激發光源，所得結果以 Scientist 軟體的平行模型（式 2-3）擬合後，見圖 3-13：其中， $\tau_1$  已如前述為 PMMA 的貢獻， $\tau_2$ 、 $\tau_3$  即為 Os-R 本身的放光，儀器相關函數為 12 ns。與表 3-8 內 2% Os-R/PMMA 的  $\tau_2$  的結果非常相近。

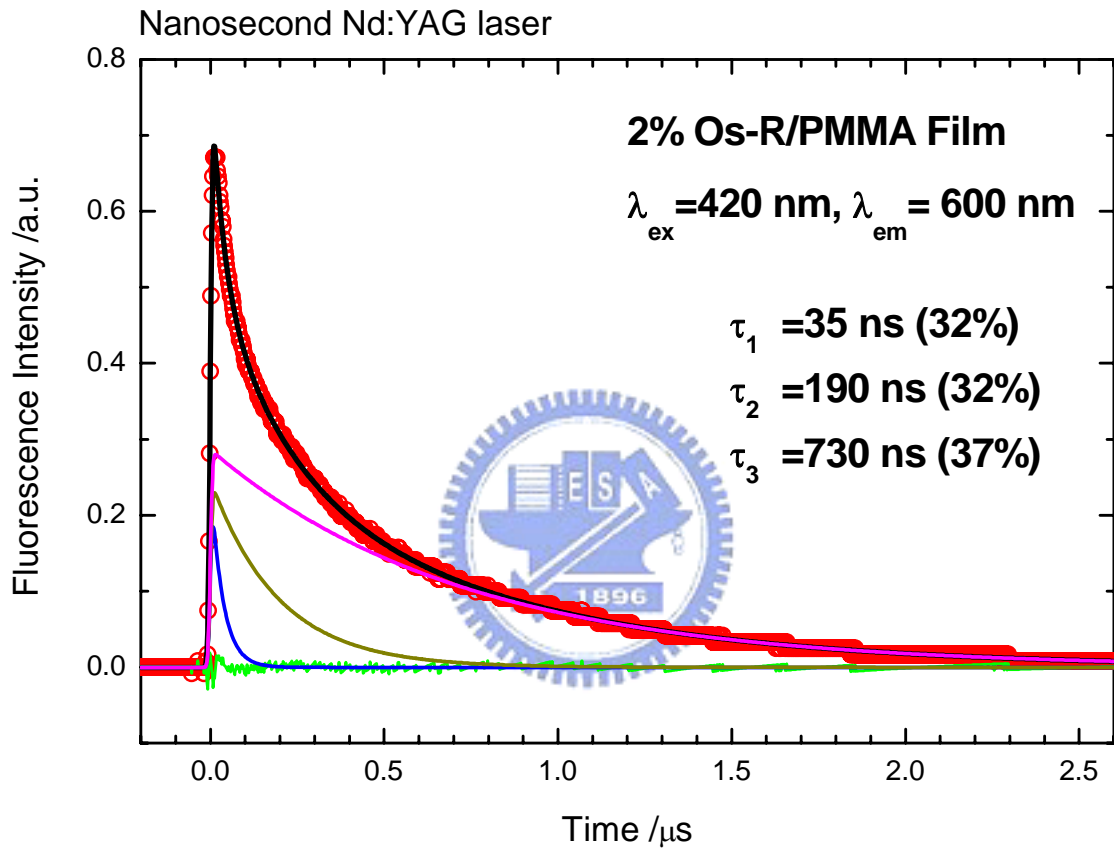


圖 3-13. 2% Os-R/PMMA 薄膜的瞬態螢光光譜圖。激發波長 420 nm，偵測波長為 600 nm，脈衝頻率為 10 kHz，解析度為 12 ns。兩者皆由旋轉塗佈於石英片上製成。紅色圓圈為原始數據，黑色線為擬合結果，藍、褐、粉紅線各代表擬合之分量的貢獻。

圖 3-14<sup>7</sup>證明反向能量轉移途徑確實存在：與 (A) 比較我們可以清楚地發現，(B) 與 (C) 圖中，Os-R 的磷光被淬熄，變成較短的過程。且由表 3-10<sup>6</sup>可知，DPVSBF+2%Os-R 試樣的生命期較 TPVSBF+2% Os-R 試樣的生命期短了許多。

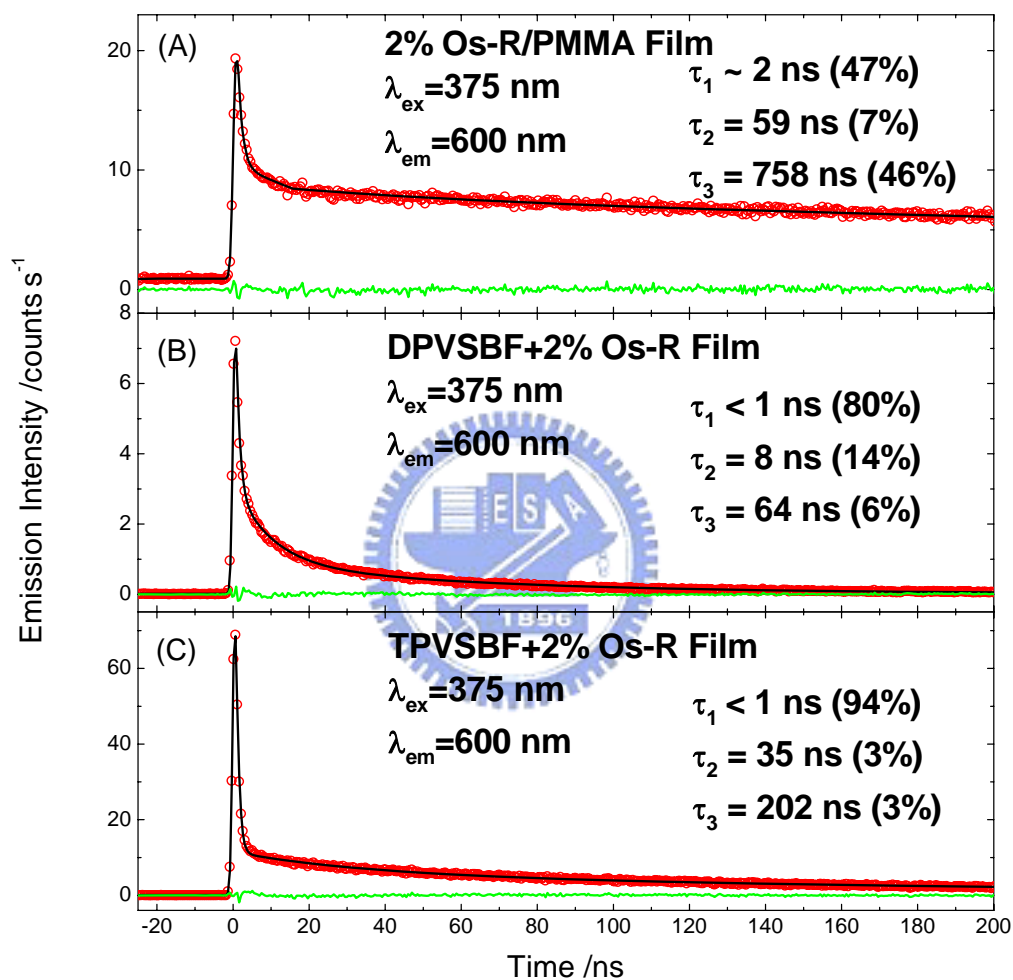


圖 3-14. (A) 2% Os-R /PMMA (B) DPVSBF+ 2% Os-R (C) TPVSBF+ 2% Os-R 薄膜的瞬態螢光光譜圖。激發波長皆為 375 nm，偵測波長皆為 600 nm。

<sup>7</sup>光譜圖 3-13 以 TCSPC配合 Mira 900 光源測量，其結果並以FluoFit 擬合整理如表 3-10。

表 3-10. 2% Os-R/PMMA, DPVSBF+ 2% Os-R 與 TPVSBF+ 2% Os-R 薄膜的擬合結果。激發波長皆為 375 nm, 偵測波長皆為 600 nm。

sample	parameter	FWHM (ns)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)
	PMMA		1.20	1.8 (47%)	59 (7%)
2% Os-R	DPVSBF	1.10	0.94 (83%)	18 (14%)	99 (3%)
	TPVSBF	1.09	0.67 (94%)	57 (4%)	248 (2%)

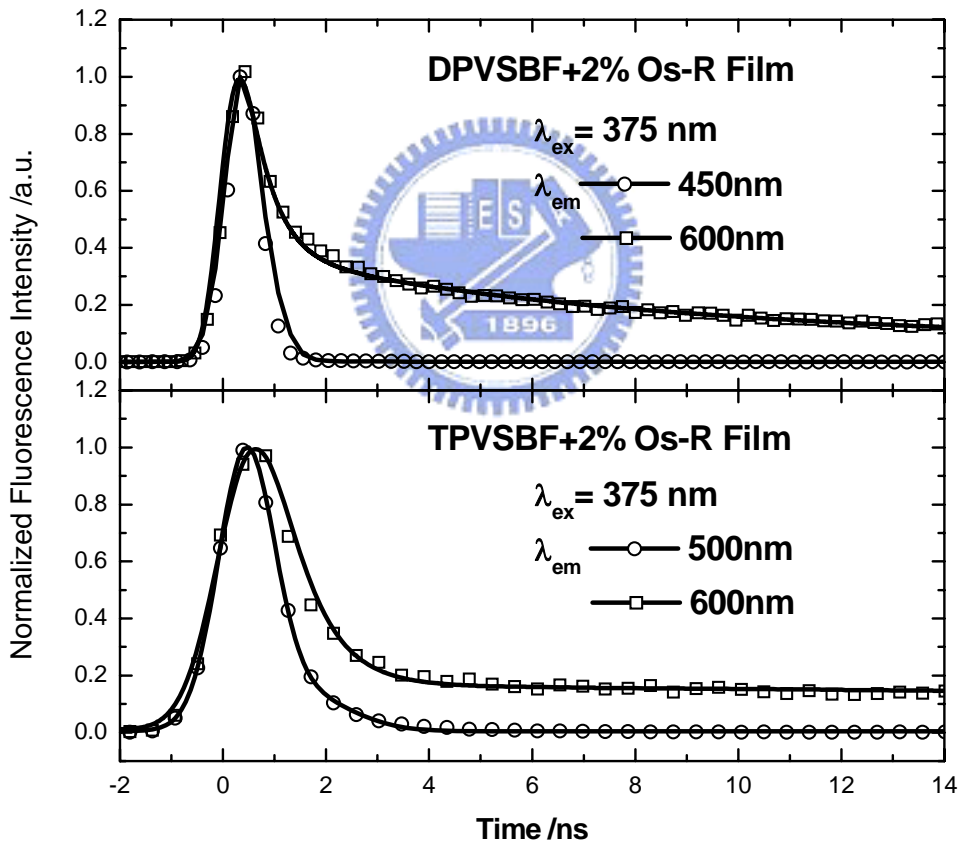


圖 3-15. (A) DPVSBF+2% Os-R, (B) TPVSBF+ 2% Os-R 薄膜的瞬態螢光光譜圖。圓圈與方框為實驗值, 實線為 FluoFit 擬合值。激發波長皆為 375 nm, 偵測波長分別為 450、500 nm 及 600 nm。

但是，我們發現圖 3-14 中，有混入主體的試樣都有一個 spike，由於此二試樣並無 PMMA 的干擾，這樣短的生命期推測應由主體本身或由分子聚集而來，如圖 3-15 所示，我們將其與主體最大放光位置之瞬態螢光光譜圖比對，發現此 spike 與最大放光位置之螢光生命期形狀相當一致，證明 spike 部分為主體在 600 nm 的餘光干擾，由於 TCSPC 為非常靈敏的單光子計數系統，故縱然在穩態光譜我們並無發現主體螢光末端有拖曳至 600 nm 處的跡象，仍舊會有少數的主體螢光被 TCSPC 偵測出。因此我們在表 3-10 的定量計算中省略  $\tau_1$  而僅計入客體之螢光生命期。

經圖 3-13 所列的 2% Os-R/PMMA 生命期，再參考表 3-10 之 DPVSBF+2% Os-R 及 TPVSBF+2% Os-R 之擬合結果，我們可以仿照式 3-10、3-11，計算出他們的速率常數值  $k_s$  在表 3-11：

表 3-11. 2% Os-R /PMMA, DPVSBF+2% Os-R 與 TPVSBF+2% Os-R 薄膜的擬合結果、平均生命期與速率常數。激發波長各為 420 與 375 nm，偵測波長皆為 600 nm。

sample	parameter	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)	$\tau_{avg.}$ (ns)	$k_s (\times 10^6 \text{ s}^{-1})$
	PMMA	1.8 (47%)	59 (7%)	758 (46%)	666	1.5
2% Os-R	DPVSBF	0.9 (83%)	19 (14%)	99 (3%)	26	30.1
	TPVSBF	0.7 (94%)	59 (4%)	251 (2%)	133	7.5

我們對照式 3-11 並參考表 3-10 可得：

(a) 內能由 Os-R 反向轉移回到 DPVSBF 的速率常數：

$$k_{\text{BET}}^{\text{DPVSBF}} = (30.15 - 1.50) \times 10^6 = 2.86 \times 10^7 (\text{s}^{-1})$$

亦可由式 3-16 與 3-17 計算得出在 DPVSBF 混 2% Os-R 試樣中，內能留存在 Os-R



上放光的比率為：

$$\frac{\Phi_{\text{Os-R}}^{\text{host}}}{\Phi_{\text{Os-R}}} = \frac{1.50 \times 10^6}{3.02 \times 10^7} = 0.050$$

(b) 能量由 Os-R 反向轉移回到 TPVSBF 的速率常數：

$$k_{\text{BET}}^{\text{TPVSBF}} = (7.47 - 1.50) \times 10^6 = 5.96 \times 10^6 (\text{s}^{-1})$$

在 TPVSBF 混 2% Os-R 試樣中，能量存留在 Os-R 上放光的比率為：

$$\frac{\Phi_{\text{Os-R}}^{\text{host}}}{\Phi_{\text{Os-R}}} = \frac{1.50 \times 10^6}{7.47 \times 10^6} = 0.201$$

結果與表 3-7 之相對量子效率的比值比較，我們發覺穩態光譜的定量計算與時間-解析螢光光譜之定量結果相符，而誤差則是由於 2% Os-R/PMMA 的吸收度相當弱，使得我們低估量子效率的比值。BET 存在下，在 600 nm 處的放光比率為 TPVSBF+2% Os-R > DPVSBF+2% Os-R (~ 4 倍)。時間-解析螢光光譜結果亦說明 BET 速率在 DPVSBF 的存在下較 TPVSBF 存在下快 ~ 5 倍。此處的 BET 過程係能量於三重態與三重態之間的轉移，故我們根據能量轉移理論<sup>[1]</sup>中的 Dexter 模型，推測 DPVSBF 之 T<sub>1</sub>—S<sub>0</sub> 能差較 TPVSBF T<sub>1</sub>—S<sub>0</sub> 的能差接近 Os-R 所具有的內能，我們會在下節中以理論計算的結果來說明三者間內能的差異。

### 3-4 主體與客體間的能量轉移機制

圖 3-16 所示為 DPVSBF、TPVSBF及 Os-R間的能階分佈關係圖。圖 3-16 左方，375 nm (3.3eV) 的雷射光激發 DPVSBF後，一部分能量以  $2.1 \times 10^{10} \text{ (s}^{-1}\text{)}$  轉移至 Os-R 的  $S_1$  能態上，再經由很快的系統間跨越過程<sup>[4][5]</sup> (almost ultrafast) 到達 Os-R的  $T_1$  能態，另一部分在 DPVSBF中以放光的方式回到  $S_0$  能態；而 FET到客體的內能，少部分直接在客體上放光，大部份以  $2.9 \times 10^7 \text{ (s}^{-1}\text{)}$  再 BET回到 DPVSBF的  $T_1$  能態。圖 3-16 右方，雷射激發 TPVSBF後，可以看到能量  $3.3 \times 10^9 \text{ (s}^{-1}\text{)}$  的 FET速率常數轉移至 Os-R，再以  $6.0 \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$  BET回 TPVSBF之  $T_1$  能態上。

我們不以能階高低判斷是否可以達成 BET，這是因為在三重態與三重態之間的能量轉移以 Dexter energy transfer<sup>[1]</sup>為主，根據 Dexter model，能量轉移發生在相近分子之間電子直接交換 (electron exchange)，BET速率<sup>[6]</sup>則取決與 Donor (客體) 與 Acceptor (主體) 分子間的距離  $R_{DA}$  與重疊面積  $J$ ，而非能階高低。實驗上我們無法得到主體之三重態光譜，所以我們以理論計算所得之主體的  $T_1-S_0$  能差 (energy gap) 判斷達成 BET的效率，如圖 3-17 所示，DPVSBF之  $T_1-S_0$  能差與 Os-R較接近，推測其與 Os-R 光譜的重疊面積應較 TPVSBF的為大，故所達成的能量轉移速率即以 DPVSBF為大。

此外，我們發現 80 頁之圖 3-18，Os-R之 EL磷光的淬熄現象並不如在 PL光譜中明顯，這是因為電激發光係藉電子與電洞的直接注入，所以大量的能量注入經由 BET途徑到達主發光體的  $T_1$  能態，而主發光體的三重態較 Os-R的為低，緩解速率慢了許

[4] J. Andersson, F. Puntoriero, S. Serroni, A. Yartsev, T. Pascher, T. Polivka, S. Campagna, and V. Sundström, *Faraday Discuss.*, **2004**, 127, 295.

[5] B. Dietzek, W. Kiefer, J. Blumhoff, L. Böttcher, S. Rau, D. Walther, U. Uhlemann, M. Schmitt, and J. Popp, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 5105.

[6] Dexter energy transfer主要由分子間碰撞，造成電子交換而來，其能量轉移速率以

$k_{ET} = KJ \exp\left(-\frac{2R_{DA}}{L}\right)$  表示，此處之  $K$  與分子之軌域相互作用 (specific orbital interaction) 有關，

$L$  代表單一分子的凡得瓦半徑 (van der Waals radii)。

多，緩解速率慢之下使主發光體無法消耗一瞬間如此多的能量，於是能量又傳回 Os-R 的  $T_1$  態上，最後於往返之間達成平衡，故 EL 光譜圖上的 BET 現象不明顯。

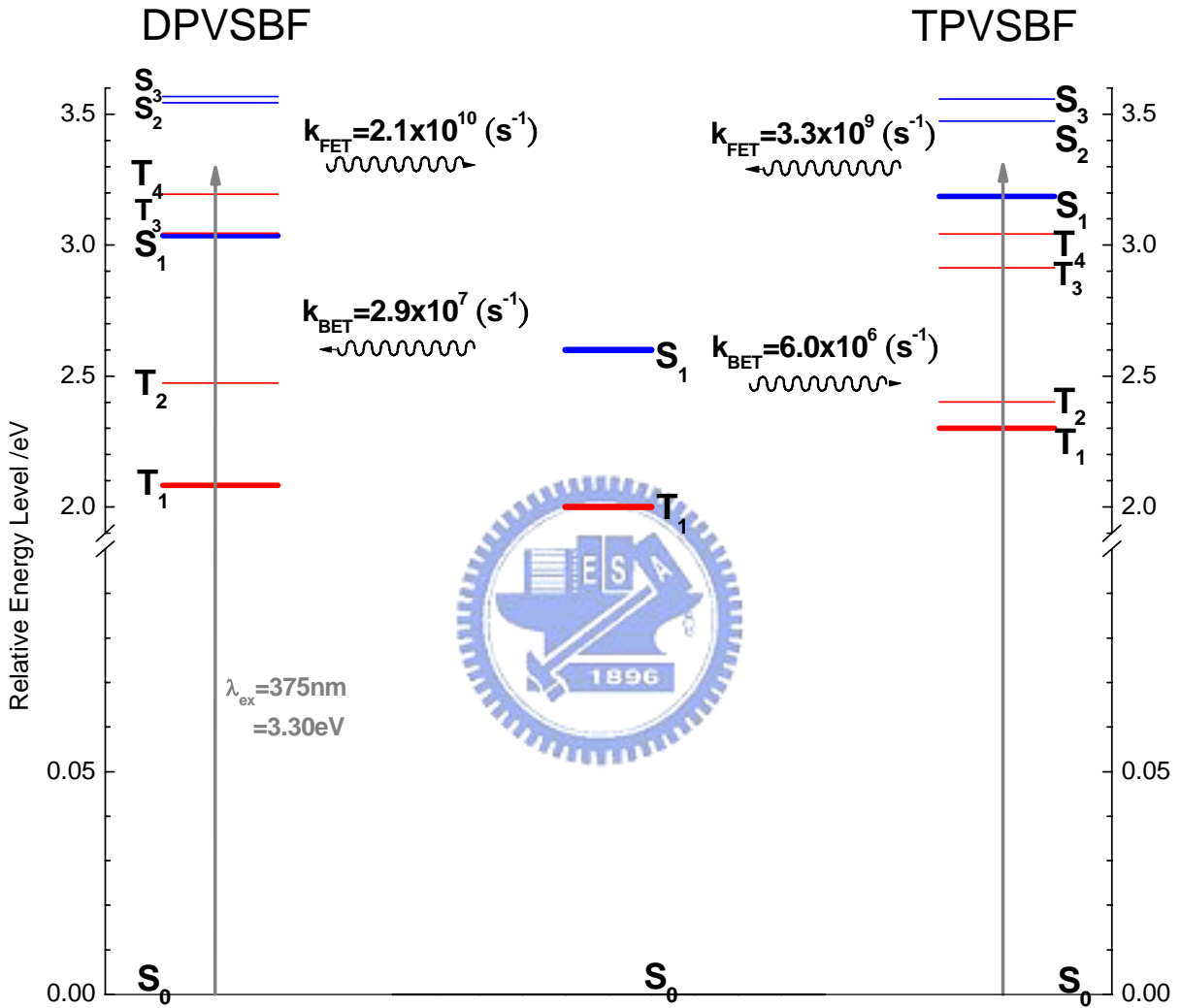


圖 3-16. DPVSBF、TPVSBF 與 Os-R 之能階關係圖，其中 Os-R 之  $T_1$  來自穩態光譜中 Os-R 之磷光位置，其餘數值皆由理論計算<sup>8</sup>所得。

<sup>8</sup>理論計算結果由本實驗室張智燁學長所提供。

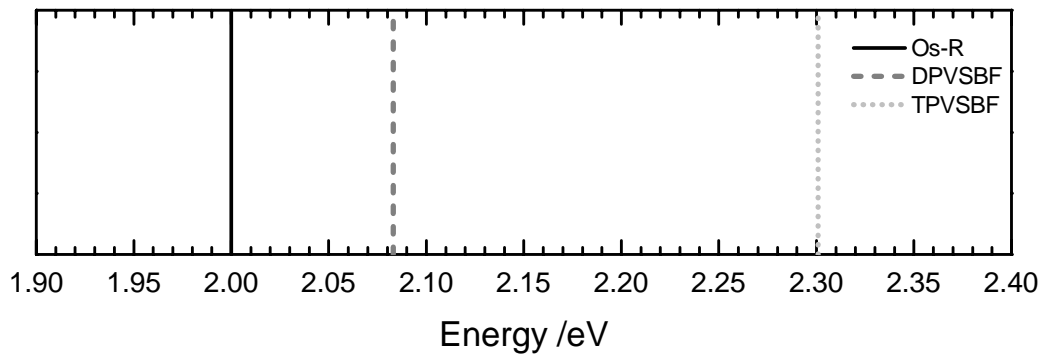


圖 3-17. DPVSBF、TPVSBF 與 Os-R 之 T<sub>1</sub>—S<sub>0</sub> 能差值示意圖。

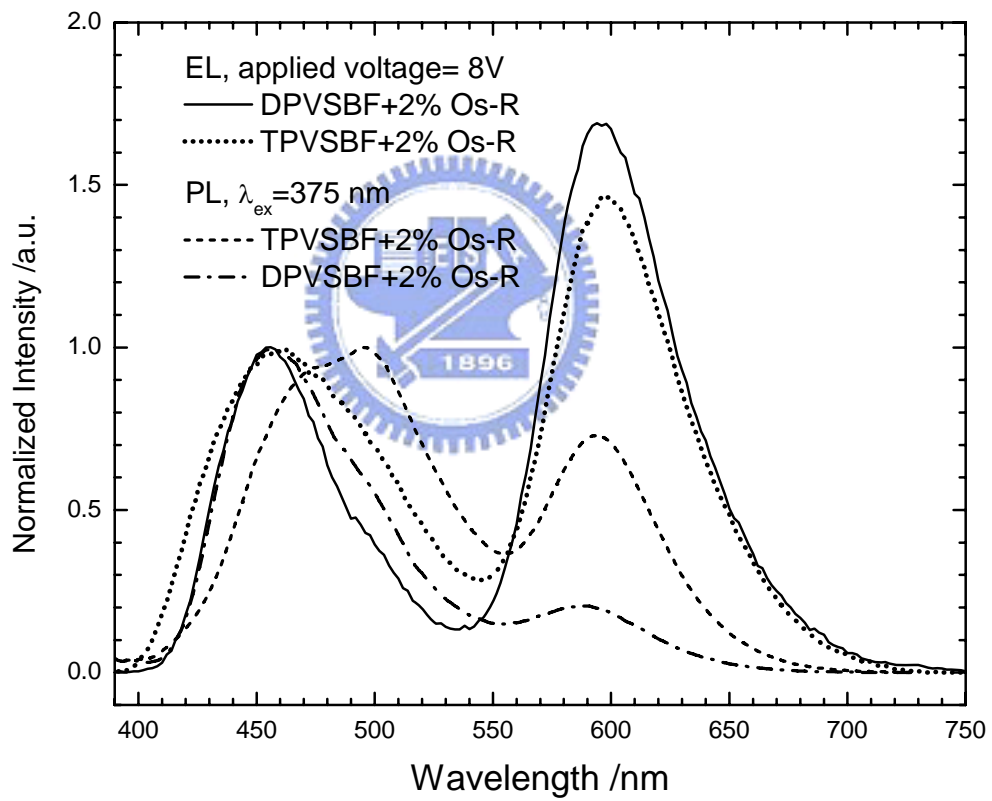


圖 3-18. DPVSBF+ 2% Os-R、TPVSBF+ 2% Os-R 薄膜之電激發光 (EL) 及光激發光 (PL) 之比較圖。